

<p>2003-757840/72 A23 D16 G02 (A12, 2 G03) BADI 2001.12.20 BASF AG *DE 10163163-A1 2001.12.20 2001-1063163(+2001DE-1063163) (2003.07.03) C12P 7/62, C08G 63/78, 63/91, C09D 135/02, C09J 135/02 Production of highly-functional, hyper-branched polyester for use e.g. in adhesives and coatings involves reacting suitable polyfunctional carboxylic acids and alcohols in presence of an enzyme at elevated temperature C2003-208132 Addnl. Data: WAGNER E, BRUCHMANN B, HAERING D, KELLER P, POUHE T</p>	<p>A(2-A12, 5-E1A1, 5-E2, 5) D(5-A1A, 5-A1B3) G(2-A2E, 3-B2E3)</p> <p>(a) dicarboxylic acids or their derivatives with triols; (b) tri- or poly-carboxylic acids or their derivatives with diols; (c) tri- or poly-carboxylic acids or their derivatives with at least trifunctional alcohols; (d) di- or poly-hydroxy-carboxylic acids; or (e) hydroxydi- or hydroxypoly-carboxylic acids, involves reaction in presence of an enzyme at above 60°C and above 500 mbar. INDEPENDENT CLAIMS are also included for (1) highly-functional hyper-branched polyesters obtained by this method; and (2) adhesives, coatings, foam, paints and coverings containing these polyesters or their polyaddition or polycondensation products.</p>
<p>NOVELTY A method for the production of highly-functional, hyper-branched polyesters from suitable polyfunctional carboxylic acids and polyhydric alcohols and/or from corresponding hydroxy-acids involves carrying out the reaction in presence of an enzyme at above 60°C and above 500 mbar.</p> <p>DETAILED DESCRIPTION A method for the production of highly-functional, hyper-branched polyesters by reacting:</p>	<p>USE Polyesters obtained by this method are used for the production of polyaddition or polycondensation products; these polyesters and products are used in adhesives, coatings, foam, paints and coverings (claimed).</p> <p style="text-align: right;">DE 10163163-A+</p>

<p>ADVANTAGE Enables the production of highly-functional, hyper-branched polyesters without the disadvantages of prior-art methods, especially without uncontrolled changes in reaction conditions.</p> <p>EXAMPLE A solution of 105.2 g adipic acid and 55.2 g glycerol in 300 g dioxan was mixed with 30 g molecular sieve (0.4 nm) and treated with Novozym 435 (RTM: immobilised lipase from <i>Candida antarctica</i> B). The mixture was stirred for 95 hours at 70°C under atmospheric pressure and then worked up by filtration followed by removal of solvent, to give 138 g of a colorless, viscous oil with good solubility in THF. The product showed mol. wts. of Mn = 3180 and Mw = 30052, a polydispersivity of 9.5 and an acid number of 42 mg KOH/g.</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS Polymers - Preferred Method: Reaction at 60-80°C with removal of reaction water. Biology - Preferred Enzymes: Lipases, especially lipase B from <i>Candida antarctica</i>, preferably in immobilised form. Organic Chemistry - Preferred Acid derivatives: Methyl or ethyl esters of di-, tri- or poly-carboxylic acids.</p>	<p>(6pp1712DwgNo.0/0)</p> <p style="text-align: right;">DE 10163163-A</p>
--	---



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 63 163 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 12 P 7/62
C 08 G 63/78
C 08 G 63/91
C 09 D 135/02
C 09 J 135/02

②① Aktenzeichen: 101 63 163.4
②② Anmeldetag: 20. 12. 2001
④③ Offenlegungstag: 3. 7. 2003

DE 101 63 163 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Wagner, Eva, Dr., 64285 Darmstadt, DE;
Bruchmann, Bernd, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Häring, Dietmar, Dr., 67059 Ludwigshafen, DE;
Keller, Peter, 66583 Spiesen-Elversberg, DE; Pouhe,
Thomas, 67071 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hyperververzweigter Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionslösung, enthaltend Lösemittel und
- ⑤⑦ (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
(b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen
(c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mindestens trifunktionellen Alkoholen
(d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren
(e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren
oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen
in Gegenwart eines Enzyms bei Temperaturen über 60°C bei Drucken über 500 mbar umsetzt.

DE 101 63 163 A 1



Beschreibung

[0001] Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hypervverzweigter Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Reaktionslösung, enthaltend Lösemittel und

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen
- (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren,
- (e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren,

oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen in Gegenwart eines Enzyms bei Temperaturen über 60°C bei Drucken über 500 mbar umsetzt.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung hochfunktionelle, hypervverzweigte Polyester, erhältlich nach dem oben beschriebenen Verfahren, und die Verwendung der so erhaltenen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester in Beschichtungen, Lacken, Überzügen und Klebstoffen.

[0003] Modifizierte hochfunktionelle hypervverzweigte Polyester und Jendrimere auf Polyesterbasis sind als solche bekannt, siehe beispielsweise WO 96/19537, und werden bereits in einigen Anwendungen gebraucht, so beispielsweise als Schlagzähmodifikator. Dendrimere sind jedoch für den allgemeinen Gebrauch zu teuer, weil die Synthesen hohe Anforderungen an Ausbeuten der Aufbaureaktionen und Reinheit der Zwischen- und Endprodukte stellen und für den großtechnischen Gebrauch zu teure Reagenzien erfordern. Die Herstellung von durch konventionelle Veresterungsreaktionen hergestellten hypervverzweigten hochfunktionellen Polymeren erfordert üblicherweise recht drastische Bedingungen, vgl. WO 96/19537, beispielsweise hohe Temperaturen und/oder starke Säuren. Dadurch kann es zu Nebenreaktionen wie beispielsweise Dehydratisationsreaktionen, Decarboxylierungen und als Folge der Nebenreaktionen zu unerwünschten Verharzungen und Verfärbungen kommen.

[0004] Als Veresterungsverfahren, die unter milden Bedingungen ablaufen können, sind einerseits solche unter Einsatz sehr teurer Aktivierungsreagenzien bekannt, wie beispielsweise Dicyclohexylcarbodiimid, weiterhin der Einsatz von Schutzgruppenchemie, die aber in großtechnischen Reaktionen unrentabel ist, und andererseits enzymatische Reaktionen, die jedoch nicht die gewünschten Produkte liefern. So ist aus GB 2 272 904 ein Verfahren zur Lipase-katalysierten Herstellung eines Polyesters bekannt, bei dem mindestens eine aliphatische Dicarbonsäure mit mindestens einem aliphatischen Diol oder Polyol oder mindestens eine aliphatische Hydroxycarbonsäure mit sich selbst zu Polyestern umgesetzt wird. Das Verfahren wird bei Temperaturen von 10 bis 60°C, bevorzugt bei 40 bis 45°C durchgeführt und liefert – auch beim Einsatz von Glycerin – bevorzugt unverzweigte Polyester (Seite 3, Zeile 26/27). Das in GB 2 272 904 offengelegte Verfahren lässt sich daher zum gezielten Aufbau von linearen Polymeren nutzen. Pentaery-

thrit lässt sich in GB 2 272 904 offenbarten Verfahren nicht umsetzen (Seite 3, Zeile 28). Das Beispiel demonstriert die Synthese eines linearen Polyesters aus Adipinsäure und Butan-1,4-diol.

[0005] In WO 94/12652 wird ein Verfahren zur enzymkatalysierten Synthese von Polymeren offenbart, das in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt wird (Seite 3, Zeile 26). Dabei lassen sich zwei Verfahrensschritte unterscheiden. Im ersten Schritt werden aus Diolen und Dicarbonsäuren oder verwandten Produkten enzymatisch Oligomere hergestellt. Anschließend wird das Enzym entweder zurückgewonnen und die Reaktion bei erhöhter Temperatur fortgesetzt, oder man lässt das Enzym in der Reaktionsmischung und erhöht die Temperatur, wobei man eine möglicherweise irreversible Zerstörung des Enzyms in Kauf nimmt.

[0006] In WO 98/55642 wird ein spezielles Verfahren zur enzymkatalysierten Synthese von Polymeren durch Umsetzung von entweder Hydroxycarbonsäuren oder aber aliphatischen Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen oder Polyolen und optional eine aliphatische Hydroxycarbonsäure in einem Zweistufenverfahren, wobei man in der ersten Stufe – optional in Gegenwart von Wasser – die Ausgangsprodukte in einem molaren Verhältnis von 1:1 bis 1,1:1 umsetzt und wobei das geträgerte Enzym vor der zweiten Stufe entfernt und recycelt wird, wobei die zweite Stufe bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Durch das oben beschriebene Verfahren werden sterisch gehinderte sekundäre Hydroxylgruppen nicht umgesetzt (Seite 7, Zeile 27/28), wobei die sekundäre Hydroxylgruppe von beispielsweise Glycerin als sterisch gehindert einzuordnen ist (Seite 8, Zeile 4), so dass bei der Umsetzung von Glycerin lineare Produkte erhalten werden.

[0007] WO 99/46397 offenbart die Synthese von Polymeren durch Umsetzung von beispielsweise eines Polyols mit zwei primären und mindestens einer sekundären Alkoholfunktion mit einer oder mehreren Di- oder Tricarbonsäuren in Gegenwart einer effektiven Menge einer Lipase, wobei bevorzugt bei reduziertem Druck gearbeitet wird, so dass man lineare Polyester erhält.

[0008] L. E. Iglesias et al. berichten in Biotechnology Techniques 1999, 13, 923, dass man lineare Polyester erhält, wenn man Glycerin mit Adipinsäure in Gegenwart eines Enzyms bei 30°C verestert.

[0009] B. I. Kline et al. berichten in Polymer Mat. Sci. Eng. 1998, 79, 35, dass man lineare Polyester erhält, wenn man Glycerin mit Adipinsäuredivinylester in Gegenwart eines Enzyms bei 50°C umsetzt.

[0010] H. Uyama berichtete auf einem Poster auf der Tagung "The Second International Dendrimer Symposium", Gids-2, October 14-17, 2001, Universität Tokio, Japan, dass bei der Umsetzung von Polyazelaissäureanhydrid mit Glycerin in Gegenwart von Candida antarctica bei 60°C in Substanz zunächst lineare Oligomere gebildet wurden. Nach 3 Tagen wurde plötzlich ein starker Anstieg des Molekulargewichts beobachtet, und nach 7 Tagen konnten die Autoren einen hypervverzweigten Polyester mit einem Molekulargewicht von 34.000 g/mol erhalten. Derartige drastische Änderungen des Reaktionsverlaufs sind jedoch in großtechnischen Reaktionen unerwünscht, weil sie zu unkontrolliertem Verlauf von Reaktionen führen können.

[0011] Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen, hypervverzweigten Polymeren bereit zu stellen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet und durch das insbesondere unkontrollierte Änderungen der Reaktionsbedingungen verhindert werden. Es bestand weiterhin die Aufgabe, neue hochfunktionelle, hypervverzweigte Polyester, bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, neue Verwendungen

X

funktionelle, hypervernetzte Polyester bereit zu

[0012] Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst werden kann.

[0013] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Reaktionslösung umgesetzt, enthaltend

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen
- (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren,
- (e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren,

oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen, umgesetzt.

[0014] Zu den in Reaktionslösungen nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebaccinsäure, Undecan- α,ω -dicarbonsäure, Dodecan- α,ω -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, wobei die Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethylen oder C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

[0015] Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

[0016] Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

[0017] Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

[0018] Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen.

[0019] Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- gemischte Anhydride mit anderen Carbonsäuren, beispielsweise mit Essigsäure,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

[0021] Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein. Ebenfalls ganz besonders bevorzugt setzt man kommerziell erhältliche Gemische aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure ein.

[0022] Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise einsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan und Pentaerythrit.

[0023] Nach Variante (b) in Reaktionslösungen einsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

[0024] Die Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

[0025] Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- gemischte Anhydride mit anderen Carbonsäuren, beispielsweise mit Essigsäure,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- sowie gemischte Methylethylester.

[0026] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen.

[0027] Als Dirole für Reaktionslösungen nach Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-

X

1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1, 12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pina-
col, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehen-
den Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und $n = 4$. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substitu-
tiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

[0028] Nach Variante (c) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten beispielsweise ein oder mehrere Triole und eine oder mehrere Tetracarbonsäuren oder ein oder mehrere Derivate derselben. Man kann nach Variante (c) auch eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder ein oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren tetrafunktionellen Alkohol umsetzen. Die Umsetzung von einem Triol mit einer Tricarbonsäure oder Derivaten gelingt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise dann, wenn die Hydroxylgruppen oder die Carboxylgruppen voneinander stark abweichende Reaktivitäten aufweisen.

[0029] Die Molverhältnisse Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen bei den Varianten (a) bis (c) betragen 3 : 1 bis 0,3 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 0,5 : 1, insbesondere 1,5 : 1 bis 0,66 : 1.

[0030] Nach Variante (d) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren, die mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen, beispielsweise Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Weinsäure, 3,4-Dihydroxyhydrozimtsäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure und 2,6-Dihydroxybenzoesäure oder Gemische derselben.

[0031] Nach Variante (e) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren, beispielsweise Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, 4-Hydroxyphthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure oder Gemische derselben.

[0032] Die Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren aus den Varianten (d) und (e) lassen sich entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

[0033] Unter Derivaten von in Reaktionslösungen nach den Varianten (d) und (e) eingesetzten Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer, dimerer oder auch polymerer Form,
- cyclische Dimerisierungsprodukte,
- Ester mit anderen Carbonsäuren, beispielsweise mit Essigsäure,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol,

Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleitete Ester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

[0034] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es gleichfalls möglich, Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren einzusetzen.

[0035] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es gleichfalls möglich, Mischungen aus mindestens zwei vorstehenden Reaktionslösungen der Varianten (a) bis (e) umzusetzen, beispielsweise eine Mischung aus einer Reaktionslösung nach Variante (a) mit einer Reaktionslösung nach Variante (d) oder (e).

[0036] Unter Reaktionslösung wird eine Mischung aus vorliegenden Erfindung in Variante (a) bis (e) verstanden.

- Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen-Verbindungen,
- Lösemittel
- sowie gegebenenfalls Additive

[0037] Im Falle von Variante (d) und (e) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Mischungen aus

- einer oder mehreren Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren oder entsprechenden Derivaten
- mit Lösemittel

sowie gegebenenfalls Additiven als Reaktionslösungen bezeichnet.

[0038] Vorzugsweise arbeitet man so, daß man das während der Reaktion entstehende Wasser entfernt, bevorzugt arbeitet man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise schwach saure Kieselgele, schwach saure Aluminiumoxide, Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4 Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Der Einsatz stark saurer Kieselgele ist ebenfalls denkbar. Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen.

[0039] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Enzyms durchgeführt. Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

[0040] Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, "Biotransformations

für hochstellen.
[001]

X

in organic chemistry", 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 "Immobilization" Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

[0041] Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerenmischung, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyläthylketon und Methylisobutylketon.

[0044] Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10.000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

[0046] Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.

[0047] Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

[0048] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester. Sie zeichnen sich durch geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hypervverzweigten Polymeren siehe auch: P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 1, 1-8. Unter "hochfunktionell hypervverzweigt" wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass bei nach den Varianten (a) bis (c) in mindestens 20 mol-% jeder zweiten Monomereinheit, bei nach den Varianten (d) und (e) in jeder Monomereinheit eine Verzweigung mit einer funktionellen Gruppe vorliegt.

[0049] Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht M_n von 1000 bis 30.000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 20.000, besonders bevorzugt 3000 bis 7000 und ganz besonders bevorzugt 4000 g/mol. Die Polydispersität

beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt bis 10.

[0050] Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester sind carboxyterminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert und können zur Herstellung z. B. von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen und Lacken vorteilhaft eingesetzt werden.

[0051] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, beispielsweise Polycarbonaten, Polyurethanen, Polyethern und linearen Polyester. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen-terminierten hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, wie z. B. Polycarbonaten oder Polyurethanen.

[0052] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester sowie der aus hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester hergestellten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte als Komponente von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen und Lacken. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Klebstoffe, Beschichtungen, Schaumstoffe, Überzüge und Lacke, enthaltend die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester oder aus den erfindungsgemäßen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester hergestellten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte. Sie zeichnen sich durch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus.

[0053] Die Erfindung wird durch ein Arbeitsbeispiel erläutert.

Beispiel 1

[0054] In einem 1-l-Rundkolben wurden 105,2 g (0,72 mol) Adipinsäure und 55,2 g (0,60 mol) Glycerin in absoluten Dioxan (300 g) gelöst. Danach wurde mit Molsieb (30 g, 0,4 nm) versetzt und immobilisierte Lipase aus Candida Antarctica B (Novozym® 435) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 70°C für 95 h bei Atmosphärendruck gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Enzym abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck erhielt man 138 g eines farblosen, zähflüssigen Öls, das sich gut in THF lösen ließ.

$M_n = 3180$

$M_w = 30052$

Säure-Zahl: 42 mg KOH/g

Polydispersität: 9,5 bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol-Eichung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hypervverzweigter Polyester, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine Reaktionslösung, enthaltend Lösemittel und
 - (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
 - (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen
 - (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren min-



- destens trifunktionellen Alkoholen
(d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren,
(e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren,
oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen in Gegenwart eines Enzyms bei Temperaturen über 60°C bei Drucken über 500 mbar umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das bei der Reaktion entstehende Wasser entfernt.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Enzym um eine Lipase handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lipase um *Candida antarctica* Lipase B handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Enzym in immobilisierter Form einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen über 60°C bis 80°C arbeitet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Derivate der Di-Tri- oder Polycarbonsäuren die jeweiligen Methyl- oder Ethylester einsetzt.
8. Hochfunktionelle, hypervverzweigte Polyester, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche.
9. Verwendung von hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten.
10. Verwendung von hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder von aus hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern hergestellten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten nach Anspruch 9 in Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Lacken und Überzügen.
11. Klebstoffe, Beschichtungen, Schaumstoffe, Lacke und Überzüge nach Anspruch 10.

X